

WO 2005/087773

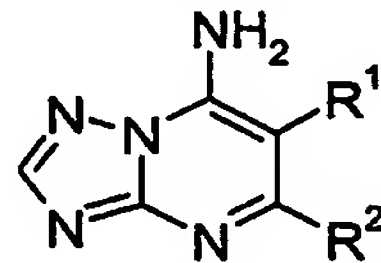
PCT/EP2005/002427

5,6-Dialkyl-7-amino-triazolopyrimidine, Verfahren zu ihrer Herstellung und ihre Verwendung zur Bekämpfung von Schadpilzen sowie sie enthaltende Mittel

## Beschreibung

5

Die vorliegende Erfindung betrifft 5,6-Dialkyl-7-amino-triazolopyrimidine der Formel I



in der die Substituenten folgende Bedeutung haben:

- 10  $R^1$   $C_5$ - $C_{12}$ -Alkyl oder  $C_5$ - $C_{14}$ -Alkoxyalkyl, wobei die aliphatischen Gruppen durch eine bis drei der folgenden Gruppen substituiert sein können:

Cyano, Nitro, Hydroxy,  $C_3$ - $C_6$ -Cycloalkyl,  $C_1$ - $C_6$ -Alkylthio und  $NR^aR^b$ ;

- 15  $R^a, R^b$  Wasserstoff oder  $C_1$ - $C_6$ -Alkyl;

$R^2$   $CHR^3CH_3$ , Cyclopropyl,  $CH=CH_2$  oder  $CH_2CH=CH_2$ ;

$R^3$  Wasserstoff,  $CH_3$  oder  $CH_2CH_3$ .

20

Außerdem betrifft die Erfindung Verfahren zur Herstellung dieser Verbindungen, sie enthaltende Mittel sowie ihre Verwendung zur Bekämpfung von pflanzenpathogenen Schadpilzen.

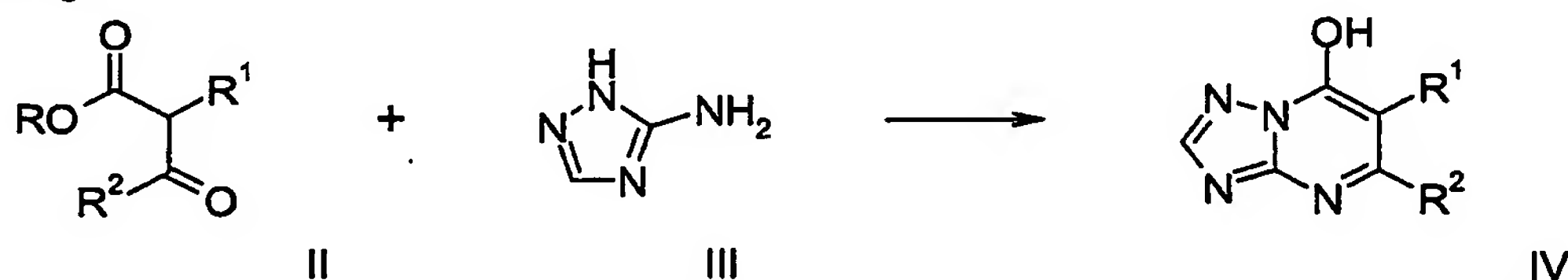
- 25 In GB 1 148 629 werden 5,6-Dialkyl-7-amino-triazolopyrimidine allgemein vorgeschlagen. Aus EP-A 141 317 sind einzelne fungizid wirksame 5,6-Dialkyl-7-amino-triazolopyrimidine bekannt. Ihre Wirkung ist jedoch in vielen Fällen nicht zufriedenstellend. Davon ausgehend, liegt der vorliegenden Erfindung die Aufgabe zugrunde, Verbindungen mit verbesserter Wirkung und/oder verbreitertem Wirkungsspektrum bereitzustellen.
- 30

- Demgemäß wurden die eingangs definierten Verbindungen gefunden. Des weiteren wurden Verfahren und Zwischenprodukte zu ihrer Herstellung, sie enthaltende Mittel sowie Verfahren zur Bekämpfung von Schadpilzen unter Verwendung der Verbindungen I gefunden.
- 35

Die Verbindungen der Formel I unterscheiden sich von den aus den oben genannten Schriften durch die spezielle Ausgestaltung des Substituenten in der 5-Position des Triazolopyrimidin-Gerüsts.

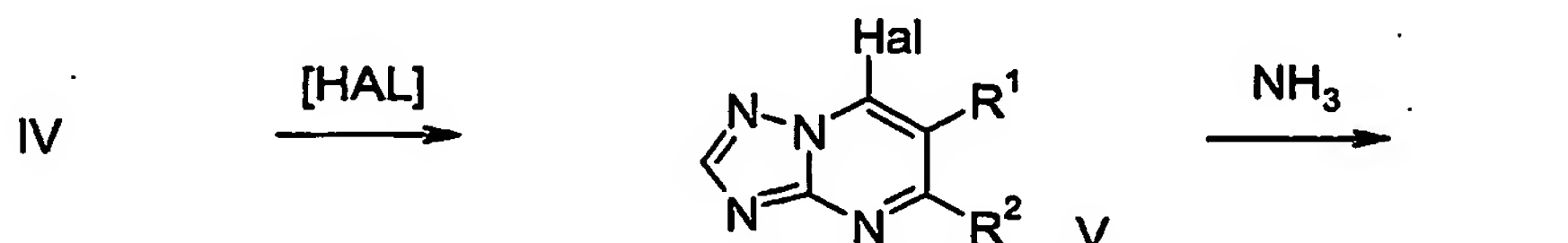
Die Verbindungen der Formel I weisen eine gegenüber den bekannten Verbindungen erhöhte Wirksamkeit gegen Schadpilze auf.

- 5 Die erfindungsgemäßen Verbindungen können auf verschiedenen Wegen erhalten werden. Vorteilhaft werden die erfindungsgemäßen Verbindungen erhalten, indem man substituierte  $\beta$ -Ketoestern der Formel II mit 3-Amino-1,2,4-triazol der Formel III zu 7-Hydroxytriazolopyrimidinen der Formel IV umsetzt. Die Gruppen  $R^1$  und  $R^2$  in Formeln II und IV haben die Bedeutungen wie für Formel I und die Gruppe R in Formel II bedeutet  $C_1$ - $C_4$ -Alkyl, aus praktischen Gründen ist Methyl, Ethyl oder Propyl darin bevorzugt.



- Die Umsetzung der substituierten  $\beta$ -Ketoester der Formel II mit den Aminoazolen der Formel III kann in Gegenwart oder Abwesenheit von Lösungsmitteln durchgeführt werden. Vorteilhaft ist es, solche Lösungsmittel zu verwenden, gegenüber denen die Einsatzstoffe weitgehend inert sind und in denen sie ganz oder teilweise löslich sind. Als Lösungsmittel kommen insbesondere Alkohole wie Ethanol, Propanole, Butanole, Glykole oder Glykolmonoether, Diethylenglykole oder deren Monoether, aromatische Kohlenwasserstoffe, wie Toluol, Benzol oder Mesitylen, Amide wie Dimethylformamid, Diethylformamid, Dibutylformamid, N,N-Dimethylacetamid, niedrigere Alkansäuren wie Ameisensäure, Essigsäure, Propionsäure oder Basen, wie Alkalimetall- und Erdalkalimetallhydroxide, Alkalimetall- und Erdalkalimetalloxide, Alkalimetall- und Erdalkalimetallhydride, Alkalimetallamide, Alkalimetall- und Erdalkalimetallcarbonate sowie Alkalimetallhydrogencarbonate, metallorganische Verbindungen, insbesondere Alkalimetallalkyle, Alkylmagnesiumhalogenide sowie Alkalimetall- und Erdalkalimetallalkoholate und Dimethoxymagnesium, außerdem organische Basen, z.B. tertiäre Amine wie Trimethylamin, Triethylamin, Triisopropylamin, Tributylamin und N-Methylpiperidin, N-Methylmorpholin, Pyridin, substituierte Pyridine wie Collidin, Lutidin und 4-Dimethylaminopyridin sowie bicyclische Amine und Mischungen dieser Lösungsmittel mit Wasser in Frage. Als Katalysatoren kommen Basen, wie voranstehend genannt, oder Säuren, wie Sulfonsäuren oder Mineralsäuren in Frage. Besonders bevorzugt wird die Umsetzung ohne Lösungsmittel oder in Chlorbenzol, Xylol, Dimethylsulfoxid, N-Methylpyrrolidon durchgeführt. Besonders bevorzugte Basen sind tertiäre Amine wie Triisopropylethylamin, Tributylamin, N-Methylmorpholin oder N-Methylpiperidin. Die Temperaturen liegen zwischen 50 und 300°C, vorzugsweise bei 50 bis 180°C, wenn in Lösung gearbeitet wird [vgl. EP-A 770 615; Adv. Het. Chem. Bd. 57, S. 81ff. (1993)].

Die Basen werden im allgemeinen in katalytischen Mengen eingesetzt, sie können aber auch äquimolar, im Überschuss oder gegebenenfalls als Lösungsmittel verwendet werden.

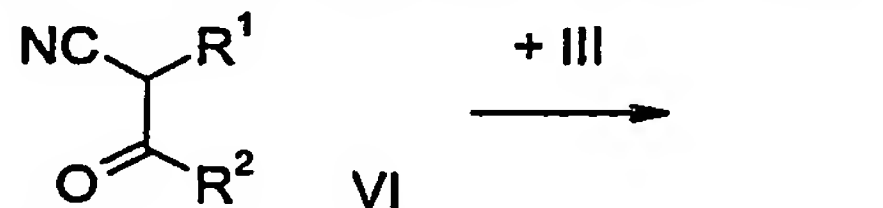


- 5 Die so erhaltenen Kondensationsprodukte der Formel IV fallen aus den Reaktionslösungen meist in reiner Form aus und werden nach dem Waschen mit dem gleichen Lösungsmittel oder mit Wasser und anschließendem Trocknen mit Halogenierungsmitteln, insbesondere Chlorierungs- oder Bromierungsmittel zu den Verbindungen der Formel V, in der Hal für Chlor oder Brom, insbesondere für Chlor steht, umgesetzt.
- 10 Bevorzugt erfolgt die Umsetzung mit Chlorierungsmitteln, wie Phosphoroxychlorid, Thionylchlorid oder Sulfurylchlorid bei 50°C bis 150°C vorzugsweise in überschüssigem Phosphoroxitrichlorid bei Rückflußtemperatur. Nach dem Verdampfen des überschüssigen Phosphoroxitrichlorids wird der Rückstand mit Eiswasser gegebenenfalls unter Zusatz eines mit Wasser nicht mischbaren Lösungsmittels behandelt. Das aus der getrockneten organischen Phase gegebenenfalls nach Verdampfung des inerten Lösungsmittels isolierte Chlorierungsprodukt ist meist sehr rein und wird anschließend mit Ammoniak in inerten Lösungsmitteln bei 100°C bis 200°C zu den 7-Amino-triazolo[1,5-a]-pyrimidinen umgesetzt. Die Reaktion wird vorzugsweise mit 1- bis 10-molarem Überschuss an Ammoniak unter Druck von 1 bis 100 bar durchgeführt.

20 Die neuen 7-Amino-azolo[1,5-a]-pyrimidine werden gegebenenfalls nach Verdampfen des Lösungsmittels durch Digerieren in Wasser als kristalline Verbindungen isoliert.

25 Die  $\beta$ -Ketoester der Formel II können hergestellt werden wie in Organic Synthesis Coll. Vol. 1, S. 248 beschrieben, bzw. sind kommerziell erhältlich.

Alternativ können die neuen Verbindungen der Formel I erhalten werden, indem man substituierte Acylcyanide der Formel VI, in der  $R^1$  und  $R^2$  die oben angegebenen Bedeutungen haben, mit 3-Amino-1,2,4-triazol der Formel III umsetzt.



- 30 Die Umsetzung kann in Gegenwart oder Abwesenheit von Lösungsmitteln durchgeführt werden. Vorteilhaft ist es, solche Lösungsmittel zu verwenden, gegenüber denen die Einsatzstoffe weitgehend inert sind und in denen sie ganz oder teilweise löslich sind. Als Lösungsmittel kommen insbesondere Alkohole wie Ethanol, Propanole, Butanole, Glykole oder Glykolmonoether, Diethylenglykole oder deren Monoether, aromatische Kohlenwasserstoffe, wie Toluol, Benzol oder Mesitylen, Amide wie Dimethylformamid, Diethylformamid, Dibutylformamid, N,N-Dimethylacetamid, niedere Alkansäuren wie
- 35

Amfelsensäure, Essigsäure, Propionsäure oder Basen, wie voranstehend genannt, und Mischungen dieser Lösungsmittel mit Wasser in Frage. Die Umsetzungstemperaturen liegen zwischen 50 und 300°C, vorzugsweise bei 50 bis 150°C, wenn in Lösung gearbeitet wird.

5

Die neuen 7-Amino-triazolo[1,5-a]-pyrimidine werden gegebenenfalls nach Verdampfen des Lösungsmittels oder Verdünnen mit Wasser als kristalline Verbindungen isoliert.

10 Die für die Herstellung der 7-Amino-azolo[1,5-a]-pyrimidine benötigten substituierten Alkylcyanide der Formel VI sind teilweise bekannt oder können nach bekannten Methoden aus Alkylcyaniden und Carbonsäureestern mit starken Basen, z.B. Alkalihydriden, Alkalimetallalkoholaten, Alkaliamiden oder Metallalkylen, hergestellt werden (vgl.: J. Amer. Chem. Soc. Bd. 73, (1951) S. 3766).

15 Sofern einzelne Verbindungen I nicht auf den voranstehend beschriebenen Wegen zugänglich sind, können sie durch Derivatisierung anderer Verbindungen I hergestellt werden.

20 Sofern bei der Synthese Isomerengemische anfallen, ist im allgemeinen jedoch eine Trennung nicht unbedingt erforderlich, da sich die einzelnen Isomere teilweise während der Aufbereitung für die Anwendung oder bei der Anwendung (z.B. unter Licht-, Säure- oder Baseneinwirkung) ineinander umwandeln können. Entsprechende Umwandlungen können auch nach der Anwendung, beispielsweise bei der Behandlung von Pflanzen in der behandelten Pflanze oder im zu bekämpfenden Schadpilz erfolgen.

25

Bei den in den vorstehenden Formeln angegebenen Definitionen der Symbole wurden Sammelbegriffe verwendet, die allgemein repräsentativ für die folgenden Substituenten stehen:

30 Halogen: Fluor, Chlor, Brom und Jod;

Alkyl: gesättigte, geradkettige oder ein- oder zweifach verzweigte Kohlenwasserstoffreste mit 1 bis 4, oder 5 bis 12 Kohlenstoffatomen, z.B. C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkyl wie Methyl, Ethyl, Propyl, 1-Methylethyl, Butyl, 1-Methyl-propyl, 2-Methylpropyl, 1,1-Dimethylethyl, n-Pentyl, 1-Methylbutyl, 2-Methylbutyl, 3-Methylbutyl, 2,2-Di-methylpropyl, 1-Ethylpropyl, Hexyl, 1,1-Dimethylpropyl, 1,2-Dimethylpropyl, 1-Methylpentyl, 2-Methylpentyl, 3-Methylpentyl, 4-Methylpentyl, 1,1-Dimethylbutyl, 1,2-Dimethylbutyl, 1,3-Dimethylbutyl, 2,2-Dimethylbutyl, 2,3-Dimethylbutyl, 3,3-Dimethylbutyl, 1-Ethylbutyl, 2-Ethylbutyl, 1,1,2-Trimethylpropyl, 1,2,2-Trimethylpropyl, 1-Ethyl-1-methylpropyl und 1-Ethyl-2-methylpropyl;

40

Halogenmethyl: Methylgruppe, in der teilweise oder vollständig die Wasserstoffatome durch Halogenatome wie vorstehend genannt ersetzt sein können: insbesondere Chlormethyl, Brommethyl, Dichlormethyl, Trichlormethyl, Fluormethyl, Difluormethyl, Trifluormethyl, Chlorfluormethyl, Dichlorfluormethyl, Chlordifluormethyl;

5

Cycloalkyl: mono- oder bicyclische, gesättigte Kohlenwasserstoffgruppen mit 3 bis 6 Kohlenstoffringgliedern, wie Cyclopropyl, Cyclobutyl, Cyclopentyl und Cyclohexyl;

10 Alkoxyalkyl: gesättigte, geradkettige oder ein-, zwei- oder dreifach verzweigte Kohlenwasserstoffkette, die durch ein Sauerstoffatom unterbrochen ist, z. B. C<sub>5</sub>-C<sub>12</sub>-Alkoxyalkyl: Kohlenwasserstoffkette wie voranstehend beschreiben mit 5 bis 12 Kohlenstoffatomen, die durch ein Sauerstoffatom an beliebiger Stelle unterbrochen sein kann, wie Propoxy-ethyl, Butoxy-ethyl, Pentoxy-ethyl, Hexyloxy-ethyl, Heptyloxy-ethyl, Octyloxy-ethyl, Nonyloxy-ethyl, 3-(3-Ethyl-hexyloxy)-ethyl, 3-(2,4,4-Trimethyl-pentyloxy)-ethyl, 15 3-(1-Ethyl-3-methyl-butoxy)-ethyl, Ethoxy-propyl, Propoxy-propyl, Butoxy-propyl, Pentoxy-propyl, Hexyloxy-propyl, Heptyloxy-propyl, Octyloxy-propyl, Nonyloxy-propyl, 3-(3-Ethyl-hexyloxy)-propyl, 3-(2,4,4-Trimethyl-pentyloxy)-propyl, 3-(1-Ethyl-3-methyl-butoxy)-propyl, Ethoxy-butyl, Propoxy-butyl, Butoxy-butyl, Pentoxy-butyl, Hexyloxy-butyl, Heptyloxy-butyl, Octyloxy-butyl, Nonyloxy-butyl, 3-(3-Ethyl-hexyloxy)-butyl, 20 3-(2,4,4-Trimethyl-pentyloxy)-butyl, 3-(1-Ethyl-3-methyl-butoxy)-butyl, Methoxy-pentyl, Ethoxy-pentyl, Propoxy-pentyl, Butoxy-pentyl, Pentoxy-pentyl, Hexyloxy-pentyl, Heptyloxy-pentyl, 3-(3-Methyl-hexyloxy)-pentyl, 3-(2,4-Dimethyl-pentyloxy)-pentyl, 3-(1-Ethyl-3-methyl-butoxy)-pentyl;

25 In dem Umfang der vorliegenden Erfindung sind die (R)- und (S)-Isomere und die Ratzemate von Verbindungen der Formel I eingeschlossen, die chirale Zentren aufweisen.

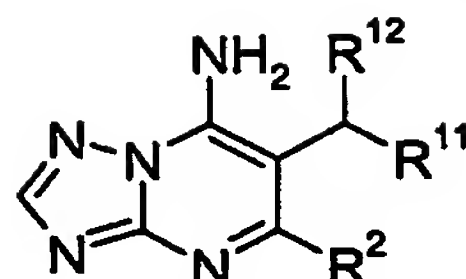
Im Hinblick auf ihre bestimmungsgemäße Verwendung der Triazolopyrimidine der Formel I sind die folgenden Bedeutungen der Substituenten, und zwar jeweils für sich 30 allein oder in Kombination, besonders bevorzugt:

Verbindungen I werden bevorzugt, in denen die Gruppe R<sup>1</sup> maximal 12 Kohlenstoffatome aufweist.

35 Die Alkylgruppen in R<sup>1</sup> in Formel I stellen bevorzugt unverzweigte oder ein-, zwei-, drei- oder mehrfach verzweigte, insbesondere eine unverzweigte Alkylgruppe dar.

Daneben werden Verbindungen der Formel I bevorzugt, die in R<sup>1</sup> am  $\alpha$ -Kohlenstoffatom eine Verzweigung aufweisen. Sie werden durch Formel Ia beschrieben:





Ia

in der  $R^{11}$   $C_3$ - $C_{10}$ -Alkyl oder  $C_5$ - $C_{10}$ -Alkoxyalkyl und  $R^{12}$   $C_1$ - $C_4$ -Alkyl, insbesondere Methyl, bedeuten, wobei  $R^{11}$  und  $R^{12}$  gemeinsam nicht mehr als 12 Kohlenstoffatome aufweisen und unsubstituiert sind oder wie  $R^1$  in Formel I substituiert sein können.

5

Sofern  $R^1$  eine durch Cyano substituierte Alkylgruppe darstellt, steht die Cyanogruppe bevorzugt am endständigen Kohlenstoffatom.

10 Bevorzugt sind Verbindungen I, in denen  $R^1$  für eine unverzweigte oder ein-, zwei-, drei- oder mehrfach verzweigte  $C_5$ - $C_{12}$ -Alkylgruppe steht, die keine weiteren Substituenten trägt.

15 In einer Ausgestaltung der erfindungsgemäßen Verbindungen I steht  $R^1$  für  $C_5$ - $C_{12}$ -Alkyl oder  $C_1$ - $C_{11}$ -Alkoxy- $C_1$ - $C_{11}$ -alkyl, wobei die Gesamtzahl der Kohlenstoffatome bevorzugt einen Wert von 5 bis 12 aufweist. Hierbei sind  $C_2$ - $C_9$ -Alkoxy-propyl-Gruppen besonders bevorzugt.

20 Besonders bevorzugt sind Verbindungen I, in denen  $R^1$  für n-Pentyl, 1-Methylbutyl, 2-Methylbutyl, 3-Methylbutyl, 2,2-Dimethylpropyl, 1-Ethylpropyl, n-Hexyl, 1,1-Dimethylpropyl, 1,2-Dimethylpropyl, 1-Methylpentyl, 2-Methylpentyl, 3-Methylpentyl, 4-Methylpentyl, 1,1-Dimethylbutyl, 1,2-Dimethylbutyl, 1,3-Dimethylbutyl, 2,2-Dimethylbutyl, 2,3-Dimethylbutyl, 3,3-Dimethylbutyl, 1-Ethylbutyl, 2-Ethylbutyl, 1,1,2-Trimethylpropyl, 1,2,2-Trimethylpropyl, 1-Ethyl-1-methylpropyl oder 1-Ethyl-2-methylpropyl steht.

25 Daneben sind Verbindungen der Formel I bevorzugt, in denen  $R^1$  für n-Heptyl, 1-Methylhexyl, n-Octyl, 1-Methylheptyl, n-Nonyl, 1-Methyloctyl, 3,5,5-Trimethylhexyl, n-Decyl, 1-Methylnonyl, n-Undecyl, 1-Methyldecyl, n-Dodecyl und 1-Methylundecyl steht.

30 In einer bevorzugten Ausgestaltung der erfindungsgemäßen Verbindungen I steht  $R^2$  für Ethyl.

In einer weiteren bevorzugten Ausgestaltung der erfindungsgemäßen Verbindungen I steht  $R^2$  für iso-Propyl.

35

In einer weiteren Ausgestaltung der erfindungsgemäßen Verbindungen I steht  $R^2$  für 1-Methyl-propyl.

In einer weiteren Ausgestaltung der erfindungsgemäßen Verbindungen I steht  $R^2$  für Cyclopropyl.

5 Insbesondere sind im Hinblick auf ihre Verwendung die in den folgenden Tabellen zusammengestellten Verbindungen I bevorzugt. Die in den Tabellen für einen Substituenten genannten Gruppen stellen außerdem für sich betrachtet, unabhängig von der Kombination, in der sie genannt sind, eine besonders bevorzugte Ausgestaltung des betreffenden Substituenten dar.

10 **Tabelle 1**

Verbindungen der Formel I, in denen  $R^1$  für eine Verbindung jeweils einer Zeile der Tabelle A entspricht und  $R^2$  Ethyl bedeutet

**Tabelle 2**

15 Verbindungen der Formel I, in denen  $R^1$  für eine Verbindung jeweils einer Zeile der Tabelle A entspricht und  $R^2$  iso-Propyl bedeutet

**Tabelle 3**

20 Verbindungen der Formel I, in denen  $R^1$  für eine Verbindung jeweils einer Zeile der Tabelle A entspricht und  $R^2$  1-Methyl-propyl bedeutet

**Tabelle 4**

Verbindungen der Formel I, in denen  $R^1$  für eine Verbindung jeweils einer Zeile der Tabelle A entspricht und  $R^2$  Ethenyl bedeutet

25

**Tabelle 5**

Verbindungen der Formel I, in denen  $R^1$  für eine Verbindung jeweils einer Zeile der Tabelle A entspricht und  $R^2$  Allyl bedeutet

30 **Tabelle 6**

Verbindungen der Formel I, in denen  $R^1$  für eine Verbindung jeweils einer Zeile der Tabelle A entspricht und  $R^2$  Cyclopropyl bedeutet.

**Tabelle A**

Nr.	$R^1$
A-1	$\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$
A-2	$\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$
A-3	$\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{CH}_3$
A-4	$\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_3$
A-5	$\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)_2$

Nr.	R <sup>1</sup>
A-3	CH <sub>2</sub> CH(CH <sub>3</sub> )CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>
A-4	CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH(CH <sub>3</sub> )CH <sub>3</sub>
A-5	CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>
A-6	CH(CH <sub>3</sub> )CH(CH <sub>3</sub> )CH <sub>3</sub>
A-7	CH(CH <sub>3</sub> )CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>
A-8	CH <sub>2</sub> C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>
A-9	CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>
A-10	CH(CH <sub>3</sub> )CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>
A-11	CH <sub>2</sub> CH(CH <sub>3</sub> )CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>
A-12	CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH(CH <sub>3</sub> )CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>
A-13	CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CH <sub>2</sub>
A-14	CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>
A-15	CH(CH <sub>3</sub> )CH(CH <sub>3</sub> )CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>
A-16	CH(CH <sub>3</sub> )CH <sub>2</sub> CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>
A-17	CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>
A-18	CH(CH <sub>3</sub> )CH <sub>2</sub> CH(CH <sub>3</sub> )CH <sub>3</sub>
A-19	CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>
A-20	CH(CH <sub>3</sub> )CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>
A-21	CH <sub>2</sub> CH(CH <sub>3</sub> )CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>
A-22	CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH(CH <sub>3</sub> )CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>
A-23	CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH(CH <sub>3</sub> )CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>
A-24	CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH(CH <sub>3</sub> )CH <sub>3</sub>
A-25	CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>
A-26	CH(CH <sub>3</sub> )CH(CH <sub>3</sub> )CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>
A-27	CH <sub>2</sub> CH(CH <sub>3</sub> )CH(CH <sub>3</sub> )CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>
A-28	CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>
A-29	CH(CH <sub>3</sub> )CH <sub>2</sub> CH(CH <sub>3</sub> )CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>
A-30	CH <sub>2</sub> CH(CH <sub>3</sub> )CH(CH <sub>3</sub> )CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>
A-31	CH(CH <sub>3</sub> )CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH(CH <sub>3</sub> )CH <sub>3</sub>
A-32	CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>
A-33	CH(CH <sub>3</sub> )CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>
A-34	CH <sub>2</sub> CH(CH <sub>3</sub> )CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>



[illegible]

Nr.	R <sup>1</sup>
A-67	CH <sub>2</sub> CH(CH <sub>3</sub> )CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>
A-68	CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH(CH <sub>3</sub> )CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>
A-69	CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH(CH <sub>3</sub> )CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub>
A-70	CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH(CH <sub>3</sub> )CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>
A-71	CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>
A-72	CH(CH <sub>3</sub> )CH(CH <sub>3</sub> )CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>
A-73	CH <sub>2</sub> CH(CH <sub>3</sub> )CH(CH <sub>3</sub> )CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>
A-74	CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> C(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>
A-75	CH(CH <sub>3</sub> )CH <sub>2</sub> CH(CH <sub>3</sub> )CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>
A-76	CH <sub>2</sub> CH(CH <sub>3</sub> )CH(CH <sub>3</sub> )CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>
A-77	CH(CH <sub>3</sub> )CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH(CH <sub>3</sub> )CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>
A-78	CH(CH <sub>3</sub> )CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH(CH <sub>3</sub> )CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>
A-79	CH(CH <sub>3</sub> )CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH(CH <sub>3</sub> )CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>
A-80	CH(CH <sub>3</sub> )CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>
A-81	CH(CH <sub>3</sub> )CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> C(CH <sub>3</sub> )CH <sub>3</sub>
A-82	CH <sub>2</sub> CH(CH <sub>3</sub> )CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH(CH <sub>3</sub> )CH <sub>3</sub>
A-83	CH(CH <sub>3</sub> )CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>
A-84	CH <sub>2</sub> CH(CH <sub>3</sub> )CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>
A-85	CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>
A-86	CH(CH <sub>3</sub> )CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>
A-87	CH <sub>2</sub> CH(CH <sub>3</sub> )CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>
A-88	CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH(CH <sub>3</sub> )CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>
A-89	CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH(CH <sub>3</sub> )CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>
A-90	CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH(CH <sub>3</sub> )CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>
A-91	CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>
A-92	CH(CH <sub>3</sub> )CH(CH <sub>3</sub> )CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>
A-93	CH <sub>2</sub> CH(CH <sub>3</sub> )CH(CH <sub>3</sub> )CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>
A-94	CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> C(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>
A-95	CH(CH <sub>3</sub> )CH <sub>2</sub> CH(CH <sub>3</sub> )CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>
A-96	CH <sub>2</sub> CH(CH <sub>3</sub> )CH(CH <sub>3</sub> )CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>
A-97	CH(CH <sub>3</sub> )CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH(CH <sub>3</sub> )CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>
A-98	CH(CH <sub>3</sub> )CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH(CH <sub>3</sub> )CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>

Nr.	R <sup>1</sup>
A-99	CH(CH <sub>3</sub> )CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH(CH <sub>3</sub> )CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>
A-100	CH(CH <sub>3</sub> )CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH(CH <sub>3</sub> )CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>
A-101	CH(CH <sub>3</sub> )CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>
A-102	CH <sub>2</sub> CH(CH <sub>3</sub> )CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH(CH <sub>3</sub> )CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>
A-103	CH <sub>2</sub> CH(CH <sub>3</sub> )CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH(CH <sub>3</sub> )CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>
A-104	CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH(CH <sub>3</sub> )CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>
A-105	CH <sub>2</sub> CH(CH <sub>3</sub> )CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>
A-106	CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>
A-107	CH(CH <sub>3</sub> )CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>
A-108	CH <sub>2</sub> CH(CH <sub>3</sub> )CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>
A-109	CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH(CH <sub>3</sub> )CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>
A-110	CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH(CH <sub>3</sub> )CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub>
A-111	CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH(CH <sub>3</sub> )CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>
A-112	CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH(CH <sub>3</sub> )CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>
A-113	CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH(CH <sub>3</sub> )CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>
A-114	CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH(CH <sub>3</sub> )CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>
A-115	CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH(CH <sub>3</sub> )CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>
A-116	CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>
A-117	CH(CH <sub>3</sub> )CH(CH <sub>3</sub> )CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>
A-118	CH <sub>2</sub> CH(CH <sub>3</sub> )CH(CH <sub>3</sub> )CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>
A-119	CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> C(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>
A-120	CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH(CH <sub>3</sub> )CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>
A-121	CH(CH <sub>3</sub> )CH <sub>2</sub> CH(CH <sub>3</sub> )CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>
A-122	CH(CH <sub>3</sub> )CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH(CH <sub>3</sub> )CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>
A-123	CH(CH <sub>3</sub> )CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH(CH <sub>3</sub> )CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>
A-124	CH(CH <sub>3</sub> )CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH(CH <sub>3</sub> )CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>
A-125	CH(CH <sub>3</sub> )CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH(CH <sub>3</sub> )CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>
A-126	CH(CH <sub>3</sub> )CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH(CH <sub>3</sub> )CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>
A-127	CH <sub>2</sub> CH(CH <sub>3</sub> )CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH(CH <sub>3</sub> )CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>
A-128	CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH(CH <sub>3</sub> )CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH(CH <sub>3</sub> )CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>
A-129	CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH(CH <sub>3</sub> )CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH(CH <sub>3</sub> )CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>
A-130	CH <sub>2</sub> CH(CH <sub>3</sub> )CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>

Nr.	R <sup>1</sup>
A-131	CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> -O-CH <sub>3</sub>
A-132	CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> -O-CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>
A-133	CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> -O-CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>
A-134	CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> -O-CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>
A-135	CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> -O-CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>
A-136	CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> -O-CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>
A-137	CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> -O-CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>
A-138	CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> -O-CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>
A-139	CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> -O-CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>
A-140	CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> -O-CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>
A-141	CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> -O-C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>
A-142	CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> -O-CH <sub>2</sub> C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>
A-143	CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> -O-CH(CH <sub>3</sub> )CH <sub>2</sub> C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>
A-144	CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> -O-CH(CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub> )CH <sub>2</sub> C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>
A-145	CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> -O-CH <sub>2</sub> CH(CH <sub>3</sub> )CH <sub>2</sub> CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>
A-146	CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> -O-CH <sub>2</sub> CH(CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub> )CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>
A-147	CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> -O-CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH(CH <sub>3</sub> )CH <sub>2</sub> CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>
A-148	CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> -O-CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH(CH <sub>3</sub> )CH <sub>2</sub> C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>
A-149	CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> -O-CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH(CH <sub>3</sub> )CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>
A-150	CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> -O-CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH(CH <sub>3</sub> )CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>
A-151	CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> -O-CH <sub>3</sub>
A-152	CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> -O-CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>
A-153	CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> -O-CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>
A-154	CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> -O-CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>
A-155	CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> -O-CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>
A-156	CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> -O-CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>
A-157	CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> -O-CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>
A-158	CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> -O-CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>
A-159	CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> -O-CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>
A-160	CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> -O-C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>
A-161	CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> -O-CH <sub>2</sub> C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>
A-162	CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> -O-CH(CH <sub>3</sub> )CH <sub>2</sub> C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>

Nr.	R <sup>1</sup>
A-163	$\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{-O-CH}(\text{CH}_2\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_3)_3$
A-164	$\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{-O-CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)_2$
A-165	$\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{-O-CH}_2\text{CH}(\text{CH}_2\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$
A-166	$\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{-O-CH}_2\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)_2$
A-167	$\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{-O-CH}_2\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_3)_3$
A-168	$\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{-O-CH}_2\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)_2$
A-169	$\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{-O-CH}_2\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)_2$
A-170	$\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{-O-CH}_3$
A-171	$\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{-O-CH}_2\text{CH}_3$
A-172	$\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{-O-CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$
A-173	$\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{-O-CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$
A-174	$\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{-O-CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$
A-175	$\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{-O-CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$
A-176	$\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{-O-CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$
A-177	$\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{-O-CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$
A-178	$\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{-O-CH}(\text{CH}_3)_2$
A-179	$\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{-O-C}(\text{CH}_3)_3$
A-180	$\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{-O-CH}_2\text{C}(\text{CH}_3)_3$
A-181	$\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{-O-CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_3)_3$
A-182	$\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{-O-CH}(\text{CH}_2\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_3)_3$
A-183	$\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{-O-CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)_2$
A-184	$\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{-O-CH}_2\text{CH}(\text{CH}_2\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$
A-185	$\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{-O-CH}_2\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)_2$
A-186	$\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{-O-CH}_2\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)_2$
A-187	$\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{-O-CH}_2\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_3)_3$

Die Verbindungen I eignen sich als Fungizide. Sie zeichnen sich aus durch eine hervorragende Wirksamkeit gegen ein breites Spektrum von pflanzenpathogenen Pilzen aus der Klasse der *Ascomyceten*, *Deuteromyceten*, *Oomyceten* und *Basidiomyceten*, insbesondere aus der Klasse der *Oomyceten*. Sie sind zum Teil systemisch wirksam und können im Pflanzenschutz als Blatt-, Beiz- und Bodenfungizide eingesetzt werden.

Besondere Bedeutung haben sie für die Bekämpfung einer Vielzahl von Pilzen an verschiedenen Kulturpflanzen wie Weizen, Roggen, Gerste, Hafer, Reis, Mais, Gras, Bananen, Baumwolle, Soja, Kaffee, Zuckerrohr, Wein, Obst- und Zierpflanzen und Gemüsepflanzen wie Gurken, Bohnen, Tomaten, Kartoffeln und Kürbissen, sowie an den  
5 Samen dieser Pflanzen.

Speziell eignen sie sich zur Bekämpfung folgender Pflanzenkrankheiten:

- *Alternaria*-Arten an Gemüse und Obst,
- *Bipolaris*- und *Drechslera*-Arten an Getreide, Reis und Rasen,
- 10 • *Blumeria graminis* (echter Mehltau) an Getreide,
- *Botrytis cinerea* (Grauschimmel) an Erdbeeren, Gemüse, Zierpflanzen und Reben,
- *Bremia lactucae* an Salat,
- *Erysiphe cichoracearum* und *Sphaerotheca fuliginea* an Kürbisgewächsen,
- *Fusarium*- und *Verticillium*-Arten an verschiedenen Pflanzen,
- 15 • *Mycosphaerella*-Arten an Getreide, Bananen und Erdnüssen,
- *Peronospora*-Arten an Kohl und Zwiebelgewächsen,
- *Phakopsora pachyrhizi* und *P. meibomia* an Soja,
- *Phytophthora infestans* an Kartoffeln und Tomaten,
- *Phytophthora capsici* an Paprika,
- 20 • *Plasmopara viticola* an Reben,
- *Podosphaera leucotricha* an Äpfeln,
- *Pseudocercospora herpotrichoides* an Weizen und Gerste,
- *Pseudoperonospora*-Arten an Hopfen und Gurken,
- *Puccinia*-Arten an Getreide,
- 25 • *Pyricularia oryzae* an Reis,
- *Pythium aphanidermatum* an Rasen,
- *Rhizoctonia*-Arten an Baumwolle, Reis und Rasen,
- *Septoria tritici* und *Stagonospora nodorum* an Weizen,
- *Uncinula necator* an Reben,
- 30 • *Ustilago*-Arten an Getreide und Zuckerrohr, sowie
- *Venturia*-Arten (Schorf) an Äpfeln und Birnen.

Insbesondere eignen sie sich zur Bekämpfung von Schadpilzen aus der Klasse der Oomyceten, wie *Peronospora*-Arten, *Phytophthora*-Arten, *Plasmopara viticola* und  
35 *Pseudoperonospora*-Arten.



Die Verbindungen I eignen sich außerdem zur Bekämpfung von Schadpilzen wie *Pae-cilomyces variotii* im Materialschutz (z.B. Holz, Papier, Dispersionen für den Anstrich, Fasern bzw. Gewebe) und im Vorratsschutz.

- 5 Die Verbindungen I werden angewendet, indem man die Pilze oder die vor Pilzbefall zu schützenden Pflanzen, Saatgüter, Materialien oder den Erdboden mit einer fungizid wirksamen Menge der Wirkstoffe behandelt. Die Anwendung kann sowohl vor als auch nach der Infektion der Materialien, Pflanzen oder Samen durch die Pilze erfolgen.
- 10 Die fungiziden Mittel enthalten im allgemeinen zwischen 0,1 und 95, vorzugsweise zwischen 0,5 und 90 Gew.-% Wirkstoff.

Die Aufwandmengen liegen bei der Anwendung im Pflanzenschutz je nach Art des gewünschten Effektes zwischen 0,01 und 2,0 kg Wirkstoff pro ha.

15

Bei der Saatgutbehandlung werden im allgemeinen Wirkstoffmengen von 1 bis 1000 g/100 kg, vorzugsweise 5 bis 100 g/100 kg Saatgut benötigt.

- 20 Bei der Anwendung im Material- bzw. Vorratsschutz richtet sich die Aufwandmenge an Wirkstoff nach der Art des Einsatzgebietes und des gewünschten Effekts. Übliche Aufwandmengen sind im Materialschutz beispielsweise 0,001 g bis 2 kg, vorzugsweise 0,005 g bis 1 kg Wirkstoff pro Kubikmeter behandelten Materials.

- 25 Die Verbindungen I können in die üblichen Formulierungen überführt werden, z.B. Lösungen, Emulsionen, Suspensionen, Stäube, Pulver, Pasten und Granulate. Die Anwendungsform richtet sich nach dem jeweiligen Verwendungszweck; sie soll in jedem Fall eine feine und gleichmäßige Verteilung der erfindungsgemäßen Verbindung gewährleisten.

- 30 Die Formulierungen werden in bekannter Weise hergestellt, z.B. durch Verstrecken des Wirkstoffs mit Lösungsmitteln und/oder Trägerstoffen, gewünschtenfalls unter Verwendung von Emulgiermitteln und Dispergiermitteln. Als Lösungsmittel / Hilfsstoffe kommen dafür im wesentlichen in Betracht:

- 35 - Wasser, aromatische Lösungsmittel (z.B. Solvesso Produkte, Xylol), Paraffine (z.B. Erdölfraktionen), Alkohole (z.B. Methanol, Butanol, Pentanol, Benzylalkohol), Ketone (z.B. Cyclohexanon, gamma-Butyrolacton), Pyrrolidone (NMP, NOP), Acetate (Glykoldiacetat), Glykole, Dimethylfettsäureamide, Fettsäuren und Fettsäureester. Grundsätzlich können auch Lösungsmittelgemische verwendet werden,
- 40 - Trägerstoffe wie natürliche Gesteinsmehle (z.B. Kaoline, Tonerden, Talkum, Kreide) und synthetische Gesteinsmehle (z.B. hochdisperse Kieselsäure, Silikate); Emul-

giermittel wie nichtionogene und anionische Emulgatoren (z.B. Polyoxyethylen-Fettalkohol-Ether, Alkylsulfonate und Arylsulfonate) und Dispergiermittel wie Lignin-Sulfitablaugen und Methylcellulose.

- 5 Als oberflächenaktive Stoffe kommen Alkali-, Erdalkali-, Ammoniumsalze von Ligninsulfonsäure, Naphthalinsulfonsäure, Phenolsulfonsäure, Dibutylnaphthalinsulfonsäure, Alkylarylsulfonate, Alkylsulfate, Alkylsulfonate, Fettalkoholsulfate, Fettsäuren und sulfatierte Fettalkoholglykoether zum Einsatz, ferner Kondensationsprodukte von sulfoniertem Naphthalin und Naphthalinderivaten mit Formaldehyd, Kondensationsprodukte des
- 10 Naphthalins bzw. der Naphthalinsulfonsäure mit Phenol und Formaldehyd, Polyoxyethylenoctylphenoether, ethoxyliertes Isooctylphenol, Octylphenol, Nonylphenol, Alkylphenolpolyglykoether, Tributylphenylpolyglykoether, Tristerylphenylpolyglykoether, Alkylarylpolyetheralkohole, Alkohol- und Fettalkoholethylenoxid-Kondensate, ethoxyliertes Rizinusöl, Polyoxyethylenalkylether, ethoxyliertes Polyoxypropylen, Laurylalkoholpolyglykoetheracetal, Sorbitester, Ligninsulfitablaugen und Methylcellulose in Betracht.
- 15

- Zur Herstellung von direkt versprühbaren Lösungen, Emulsionen, Pasten oder Öldispersionen kommen Mineralölfractionen von mittlerem bis hohem Siedepunkt, wie Kerosin oder Dieselöl, ferner Kohlenteeröle sowie Öle pflanzlichen oder tierischen Ursprungs, aliphatische, cyclische und aromatische Kohlenwasserstoffe, z.B. Toluol, Xylol, Paraffin, Tetrahydronaphthalin, alkylierte Naphthaline oder deren Derivate, Methanol, Ethanol, Propanol, Butanol, Cyclohexanol, Cyclohexanon, Isophoron, stark polare Lösungsmittel, z.B. Dimethylsulfoxid, N-Methylpyrrolidon oder Wasser in Betracht.
- 20

- 25 Pulver-, Streu- und Stäubemittel können durch Mischen oder gemeinsames Vermahlen der wirksamen Substanzen mit einem festen Trägerstoff hergestellt werden.

- Granulate, z.B. Umhüllungs-, Imprägnierungs- und Homogengranulate, können durch Bindung der Wirkstoffe an feste Trägerstoffe hergestellt werden. Feste Trägerstoffe sind z.B. Mineralerden, wie Kieselgele, Silikate, Talkum, Kaolin, Attaclay, Kalkstein, Kalk, Kreide, Bolus, Löß, Ton, Dolomit, Diatomeenerde, Calcium- und Magnesiumsulfat, Magnesiumoxid, gemahlene Kunststoffe, Düngemittel, wie z.B. Ammoniumsulfat, Ammoniumphosphat, Ammoniumnitrat, Harnstoffe und pflanzliche Produkte, wie Getreidemehl, Baumrinden-, Holz- und Nußschalenmehl, Cellulosepulver und andere feste Trägerstoffe.
- 30
- 35

- Die Formulierungen enthalten im allgemeinen zwischen 0,01 und 95 Gew.-%, vorzugsweise zwischen 0,1 und 90 Gew.-% des Wirkstoffs. Die Wirkstoffe werden dabei in einer Reinheit von 90% bis 100%, vorzugsweise 95% bis 100% (nach NMR-Spektrum)
- 40 eingesetzt.

Beispiele für Formulierungen sind: 1. Produkte zur Verdünnung in Wasser

**A Wasserlösliche Konzentrate (SL)**

10 Gew.-Teile einer erfindungsgemäßen Verbindung werden in Wasser oder einem  
5 wasserlöslichen Lösungsmittel gelöst. Alternativ werden Netzmittel oder andere Hilfsmittel zugefügt. Bei der Verdünnung in Wasser löst sich der Wirkstoff.

**B Dispergierbare Konzentrate (DC)**

20 Gew.-Teile einer erfindungsgemäßen Verbindung werden in Cyclohexanon unter  
10 Zusatz eines Dispergiermittels z.B. Polyvinylpyrrolidon gelöst. Bei Verdünnung in Wasser ergibt sich eine Dispersion.

**C Emulgierbare Konzentrate (EC)**

15 Gew.-Teile einer erfindungsgemäßen Verbindung werden in Xylol unter Zusatz von  
15 Ca-Dodecylbenzolsulfonat und Ricinusölethoxylat (jeweils 5 %) gelöst. Bei der Verdünnung in Wasser ergibt sich eine Emulsion.

**D Emulsionen (EW, EO)**

40 Gew.-Teile einer erfindungsgemäßen Verbindung werden in Xylol unter Zusatz von  
20 Ca-Dodecylbenzolsulfonat und Ricinusölethoxylat (jeweils 5 %) gelöst. Diese Mischung wird mittels einer Emulgiermaschine (Ultraturax) in Wasser eingebracht und zu einer homogenen Emulsion gebracht. Bei der Verdünnung in Wasser ergibt sich eine Emulsion.

25 **E Suspensionen (SC, OD)**

20 Gew.-Teile einer erfindungsgemäßen Verbindung werden unter Zusatz von Dispergier- und Netzmitteln und Wasser oder einem organischen Lösungsmittel in einer Rührwerkskugelmühle zu einer feinen Wirkstoffsuspension zerkleinert. Bei der Verdünnung in Wasser ergibt sich eine stabile Suspension des Wirkstoffs.

30

**F Wasserdispergierbare und wasserlösliche Granulate (WG, SG)**

50 Gew.-Teile einer erfindungsgemäßen Verbindung werden unter Zusatz von Dispergier- und Netzmitteln fein gemahlen und mittels technischer Geräte (z.B. Extrusion, Sprühturm, Wirbelschicht) als wasserdispergierbare oder wasserlösliche Granulate  
35 hergestellt. Bei der Verdünnung in Wasser ergibt sich eine stabile Dispersion oder Lösung des Wirkstoffs.

**G Wasserdispergierbare und wasserlösliche Pulver (WP, SP)**

75 Gew.-Teile einer erfindungsgemäßen Verbindung werden unter Zusatz von Dispergier- und Netzmitteln sowie Kieselsäuregel in einer Rotor-Strator Mühle vermahlen. Bei  
40 der Verdünnung in Wasser ergibt sich eine stabile Dispersion oder Lösung des Wirkstoffs.

## 2. Produkte für die Direktapplikation

### H     Stäube (DP)

- 5     5 Gew.Teile einer erfindungsgemäßen Verbindung werden fein gemahlen und mit 95 % feintelligem Kaolin innig vermischt. Man erhält dadurch ein Stäubemittel.

### I     Granulate (GR, FG, GG, MG)

- 10     0.5 Gew-Teile einer erfindungsgemäßen Verbindung werden fein gemahlen und mit 95.5 % Trägerstoffe verbunden. Gängige Verfahren sind dabei die Extrusion, die Sprühtrocknung oder die Wirbelschicht. Man erhält dadurch ein Granulat für die Direktapplikation.

### J     ULV- Lösungen (UL)

- 15     10 Gew.-Teile einer erfindungsgemäßen Verbindung werden in einem organischen Lösungsmittel z.B. Xylol gelöst. Dadurch erhält man ein Produkt für die Direktapplikation.

- 20     Die Wirkstoffe können als solche, in Form ihrer Formulierungen oder den daraus bereiteten Anwendungsformen, z.B. in Form von direkt versprühbaren Lösungen, Pulvern, Suspensionen oder Dispersionen, Emulsionen, Öldispersionen, Pasten, Stäubemitteln, Streumitteln, Granulaten durch Versprühen, Vernebeln, Verstäuben, Verstreuen oder Gießen angewendet werden. Die Anwendungsformen richten sich ganz nach den Verwendungszwecken; sie sollten in jedem Fall möglichst die feinste Verteilung der erfindungsgemäßen Wirkstoffe gewährleisten.
- 25

- 30     Wässrige Anwendungsformen können aus Emulsionskonzentraten, Pasten oder netzbaren Pulvern (Spritzpulver, Öldispersionen) durch Zusatz von Wasser bereit werden. Zur Herstellung von Emulsionen, Pasten oder Öldispersionen können die Substanzen als solche oder in einem Öl oder Lösungsmittel gelöst, mittels Netz-, Haft-, Dispergier- oder Emulgiermittel in Wasser homogenisiert werden. Es können aber auch aus wirksamer Substanz Netz-, Haft-, Dispergier- oder Emulgiermittel und eventuell Lösungsmittel oder Öl bestehende Konzentrate hergestellt werden, die zur Verdünnung mit Wasser geeignet sind.

- 35     Die Wirkstoffkonzentrationen in den anwendungsfertigen Zubereitungen können in größeren Bereichen variiert werden. Im allgemeinen liegen sie zwischen 0,0001 und 10%, vorzugsweise zwischen 0,01 und 1%.

Die Wirkstoffe können auch mit gutem Erfolg im Ultra-Low-Volume-Verfahren (ULV) verwendet werden, wobei es möglich ist, Formulierungen mit mehr als 95 Gew.-% Wirkstoff oder sogar den Wirkstoff ohne Zusätze auszubringen.

- 5 Zu den Wirkstoffen können Öle verschiedenen Typs, Netzmittel, Adjuvants, Herbizide, Fungizide, andere Schädlingsbekämpfungsmittel, Bakterizide, gegebenenfalls auch erst unmittelbar vor der Anwendung (Tankmix), zugesetzt werden. Diese Mittel können zu den erfindungsgemäßen Mitteln im Gewichtsverhältnis 1:10 bis 10:1 zugemischt werden.

10

- Die erfindungsgemäßen Mittel können in der Anwendungsform als Fungizide auch zusammen mit anderen Wirkstoffen vorliegen, der z.B. mit Herbiziden, Insektiziden, Wachstumsregulatoren, Fungiziden oder auch mit Düngemitteln. Beim Vermischen der Verbindungen I bzw. der sie enthaltenden Mittel in der Anwendungsform als Fungizide mit anderen Fungiziden erhält man in vielen Fällen eine Vergrößerung des fungiziden Wirkungsspektrums.

15

- Die folgende Liste von Fungiziden, mit denen die erfindungsgemäßen Verbindungen gemeinsam angewendet werden können, soll die Kombinationsmöglichkeiten erläutern, nicht aber einschränken:

20

- Acylalanine wie Benalaxyl, Metalaxyl, Ofurace, Oxadixyl,
- Aminderivate wie Aldimorph, Dodine, Dodemorph, Fenpropimorph, Fenpropidin, Guazatine, Iminoctadine, Spiroxamin, Tridemorph
- 25 • Anilinopyrimidine wie Pyrimethanil, Mepanipyrim oder Cyprodinil,
- Antibiotika wie Cycloheximid, Griseofulvin, Kasugamycin, Natamycin, Polyoxin oder Streptomycin,
- Azole wie Bitertanol, Bromoconazol, Cyproconazol, Difenconazole, Dinitroconazol, Enilconazol, Epoxiconazol, Fenbuconazol, Fluquiconazol, Flusilazol, Flutriafol, Hexaconazol, Imazalil, Ipconazol, Metconazol, Myclobutanil, Penconazol, Propiconazol, Prochloraz, Prothioconazol, Simeconazol, Tebuconazol, Tetraconazol, Triadimefon, Triadimenol, Triflumizol, Triticonazol,
- 30 • Dicarboximide wie Iprodion, Myclobutol, Procymidon, Vinclozolin,
- Dithiocarbamate wie Ferbam, Nabam, Maneb, Mancozeb, Metam, Metiram, Propineb, Polycarbamat, Thiram, Ziram, Zineb,
- 35 • Heterocyclische Verbindungen wie Anilazin, Benomyl, Boscalid, Carbendazim, Carboxin, Oxycarboxin, Cyazofamid, Dazomet, Dithianon, Famoxadon, Fenamidon, Fenarimol, Fuberidazol, Flutolanil, Furametpyr, Isoprothiolan, Mepronil, Nuarimol, Picobenzamid, Probenazol, Proquinazid, Pyrifenox, Pyroquilon, Quinoxifen, Silthiofam, Thiabendazol, Thifluzamid, Thlophanat-methyl, Tiadinil, Tricyclazol, Triforine,
- 40



- Kupferfungizide wie Bordeaux Brühe, Kupferacetat, Kupferoxychlorid, basisches Kupfersulfat,
- Nitrophenylderivate, wie Binapacryl, Dinocap, Dinobuton, Nitrophthal-isopropyl
- Phenylpyrrole wie Fenpiclonil oder Fludioxonil,
- 5 • Schwefel,
- Sonstige Fungizide wie Acibenzolar-S-methyl, Benthiavalicarb, Carpropamid, Chlorothalonil, Cyflufenamid, Cymoxanil, Diclomezin, Diclocymet, Diethofencarb, Edifenphos, Ethaboxam, Fenhexamid, Fentin-Acetate, Fenoxanil, Ferimzone, Fluazinam, Phosphorige Säure, Fosetyl, Fosetyl-Aluminium, Iprovalicarb, Hexachlorbenzol,
- 10 Metrafenon, Pencycuron, Propamocarb, Phthalid, Toloclofos-methyl, Quintozone, Zoxamid,
- Strobilurine wie Azoxystrobin, Dimoxystrobin, Enestroburin, Fluoxastrobin, Kresoxim-methyl, Metominostrobin, Orysastrobin, Picoxystrobin, Pyraclostrobin oder Trifloxystrobin,
- 15 • Sulfensäurederivate wie Captafol, Captan, Dichlofluanid, Folpet, Tolyfluanid
- Zimtsäureamide und Analoge wie Dimethomorph, Flumetover oder Flumorph.

#### Synthesebeispiele

- 20 Die in den nachstehenden Synthesebeispielen wiedergegebenen Vorschriften wurden unter entsprechender Abwandlung der Ausgangsverbindungen zur Gewinnung weiterer Verbindungen I benutzt. Die so erhaltenen Verbindungen sind in der anschließenden Tabelle mit physikalischen Angaben aufgeführt.

#### 25 Beispiel 1: Herstellung von 4-Cyano-undecan-3-on

- Eine Lösung von 0,45 mol Decanitril in 300 ml Tetrahydrofuran (THF) wurde bei  $-70^{\circ}\text{C}$  mit einer Lösung von 0,495 mol Butyllithium in Hexan versetzt, dann etwa drei Std. bei dieser Temperatur gerührt und 0,45 mol Propionsäureethylester zugesetzt. Anschlie-
- 30 ßend wurde noch etwa 16 Std. bei  $20 - 25^{\circ}\text{C}$  gerührt, dann wurden 200 ml Wasser zugesetzt und mit verd. HCl-Lösung angesäuert. Nach Phasentrennung wurde die organische Phase abgetrennt, mit Wasser gewaschen, getrocknet und vom Lösungsmittel befreit. Es blieben 91 g der Titelverbindung zurück.

#### 35 Beispiel 2: Herstellung von 7-Amino-5-ethyl-6-octyl-[1,2,4]-triazolo[1,5-a]-pyrimidin

- Eine Mischung von je 1,27 mol 5-Cyano-undecan-3-on aus Beispiel 1, 3-Amino-1,2,4-triazol und 0,25 mol p-Toluolsulfonsäure in 900 ml Mesitylen wurde etwa 4 Std. auf  $170^{\circ}\text{C}$  erhitzt. Nach Abkühlen auf etwa  $20 - 25^{\circ}\text{C}$  wurde der Niederschlag abfiltriert,
- 40 der dann in Dichlormethan aufgenommen wurde. Aus der Lösung wurde nach Waschen mit Wasser und Trocknen das Lösungsmittel abdestilliert, als Rückstand blieben 124 g der Titelverbindung vom Fp.  $196^{\circ}\text{C}$  zurück.



Tabelle I – Verbindungen der Formel I

Nr.	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	Phys. Daten (Fp. [°C])
I-1	CH(CH <sub>3</sub> )(CH <sub>2</sub> ) <sub>5</sub> CH <sub>3</sub>	CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	137
I-2	(CH <sub>2</sub> ) <sub>7</sub> CH <sub>3</sub>	CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	196
I-3	(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> CH(CH <sub>3</sub> )CH <sub>2</sub> C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	197 - 198
I-4	(CH <sub>2</sub> ) <sub>7</sub> CH <sub>3</sub>	CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	178
I-5	(CH <sub>2</sub> ) <sub>7</sub> CH <sub>3</sub>	Cyclopropyl	223
I-6	(CH <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> CH <sub>3</sub>	CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	179-180
I-7	(CH <sub>2</sub> ) <sub>5</sub> CH <sub>3</sub>	CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	218-219
I-8	(CH <sub>2</sub> ) <sub>6</sub> CH <sub>3</sub>	CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	198-199
I-9	(CH <sub>2</sub> ) <sub>8</sub> CH <sub>3</sub>	CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	189-190
I-10	(CH <sub>2</sub> ) <sub>9</sub> CH <sub>3</sub>	CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	180-181
I-11	(CH <sub>2</sub> ) <sub>10</sub> CH <sub>3</sub>	CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	206-207
I-12	(CH <sub>2</sub> ) <sub>5</sub> CH <sub>3</sub>	CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	214-215
I-13	(CH <sub>2</sub> ) <sub>6</sub> CH <sub>3</sub>	CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	185-186
I-14	(CH <sub>2</sub> ) <sub>9</sub> CH <sub>3</sub>	CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	145-146
I-15	(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> O(CH <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> CH <sub>3</sub>	CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	144-146
I-16	(CH <sub>2</sub> ) <sub>5</sub> CN	CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	158-160

## Beispiele für die Wirkung gegen Schadpilze

- 5 Die fungizide Wirkung der Verbindungen der Formel I ließ sich durch die folgenden Versuche zeigen:

- 10 Die Wirkstoffe wurden als eine Stammlösung aufbereitet mit 25 mg Wirkstoff, welcher mit einem Gemisch aus Aceton und/oder DMSO und dem Emulgator Uniperol® EL (Netzmittel mit Emulgier- und Dispergierwirkung auf der Basis ethoxylierter Alkylpheno- le) im Volumen-Verhältnis Lösungsmittel-Emulgator von 99 zu 1 ad 10 ml aufgefüllt wurde. Anschließend wurde ad 100 ml mit Wasser aufgefüllt. Diese Stammlösung wurde mit dem beschriebenen Lösungsmittel-Emulgator-Wasser Gemisch zu der unten angegebenen Wirkstoffkonzentration verdünnt.

Anwendungsbeispiel 1 - Wirksamkeit gegen Rebenperonospora verursacht durch *Plasmopara viticola*

5 Blätter von Topfreben wurden mit wässriger Suspension in der unten angegebenen Wirkstoffkonzentration bis zur Tropfnässe besprüht. Am folgenden Tag wurden die Unterseiten der Blätter mit einer wässrigen Sporangienaufschwemmung von *Plasmopara viticola* inokuliert. Danach wurden die Reben zunächst für 48 Stunden in einer wasserdampfgesättigten Kammer bei 24°C und anschließend für 5 Tage im Gewächshaus bei Temperaturen zwischen 20 und 30°C aufgestellt. Nach dieser Zeit wurden die Pflanzen  
10 zur Beschleunigung des Sporangienträgerausbruchs abermals für 16 Stunden in eine feuchte Kammer gestellt. Dann wurde das Ausmaß der Befallsentwicklung auf den Blattunterseiten visuell ermittelt.

15 In diesem Test zeigten die mit 250 ppm der Verbindungen I-1, bzw. I-2 behandelten Pflanzen keinen Befall, während die unbehandelten Pflanzen zu 95 % befallen waren.

Anwendungsbeispiel 2 - Aktivität gegen die Krautfäule an Tomaten verursacht durch *Phytophthora infestans* bei protektiver Behandlung

20 Blätter von getopften Tomatenpflanzen wurden mit einer wässriger Suspension in der unten angegebenen Wirkstoffkonzentration bis zur Tropfnässe besprüht. Am folgenden Tag wurden die Blätter mit einer wässrigen Sporangienaufschwemmung von *Phytophthora infestans* infiziert. Anschließend wurden die Pflanzen in einer wasserdampfgesättigten Kammer bei Temperaturen zwischen 18 und 20°C aufgestellt. Nach 6 Tagen  
25 hatte sich die Krautfäule auf den unbehandelten, jedoch infizierten Kontrollpflanzen so stark entwickelt, dass der Befall visuell in % ermittelt werden konnte.

30 In diesem Test zeigten die mit 250 ppm der Verbindungen I-1, I-2, I-8, I-9, I-10, bzw. I-11 behandelten Pflanzen keinen Befall, während die unbehandelten Pflanzen zu 100 % befallen waren.

Anwendungsbeispiel 3 - Wirksamkeit gegen Rebenperonospora verursacht durch *Plasmopara viticola* bei protektiver Anwendung

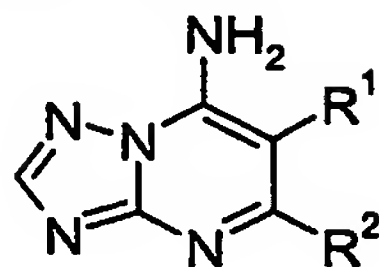
35 Blätter von Topfreben der Sorte "Müller-Thurgau" wurden mit wässriger Suspension in der unten angegebenen Wirkstoffkonzentration bis zur Tropfnässe besprüht. Um die Dauerwirkung der Substanzen beurteilen zu können, wurden die Pflanzen nach dem Antrocknen des Spritzbelages für 7 Tage im Gewächshaus aufgestellt. Erst dann wurden die Blätter mit einer wässrigen Zoosporenaufschwemmung von *Plasmopara viticola* inokuliert.  
40 Danach wurden die Reben zunächst für 48 Stunden in einer wasserdampfgesättigten Kammer bei 24°C und anschließend für 5 bzw. 7 Tage im Gewächshaus bei Temperaturen zwischen 20 und 30°C aufgestellt. Nach dieser Zeit wurden die Pflanzen

zur Beschleunigung des Sporangienträgerausbruchs abermals für 16 Stunden in eine feuchte Kammer gestellt. Dann wurde das Ausmaß der Befallsentwicklung auf den Blattunterseiten visuell ermittelt.

- 5 In der Versuchsanordnung mit 5 Tagen protektiver Anwendung zeigten die mit 250 ppm der Verbindung I-4 behandelten Pflanzen 5 % Befall, während die unbehandelten Pflanzen zu 75 % befallen waren. In der Versuchsanordnung mit 7 Tagen protektiver Anwendung zeigten die mit 250 ppm der Verbindungen I-8, I-9, I-10, I-11, I-12, bzw. I-13 behandelten Pflanzen maximal 7 % Befall, während die unbehandelten Pflanzen zu
- 10 80 % befallen waren.

## Patentansprüche

## 1. Triazolopyrimidine der Formel I



5 in der die Substituenten folgende Bedeutung haben:

$R^1$   $C_5$ - $C_{12}$ -Alkyl oder  $C_5$ - $C_{14}$ -Alkoxyalkyl, wobei die aliphatischen Gruppen durch eine bis drei der folgenden Gruppen substituiert sein können:

10 Cyano, Nitro, Hydroxy,  $C_3$ - $C_6$ -Cycloalkyl,  $C_1$ - $C_6$ -Alkylthio und  $NR^aR^b$ ;

$R^a, R^b$  Wasserstoff oder  $C_1$ - $C_6$ -Alkyl;

$R^2$   $CHR^3CH_3$ , Cyclopropyl,  $CH=CH_2$  oder  $CH_2CH=CH_2$ ;

15

$R^3$  Wasserstoff,  $CH_3$  oder  $CH_2CH_3$ .

2. Verbindungen der Formel I gemäß Anspruch 1, worin  $R^2$   $CHR^3CH_3$  bedeutet.

20 3. Verbindungen der Formel I gemäß Anspruch 1 oder 2, worin  $R^1$  für eine unsubstituierte unverzweigte oder ein-, zwei- oder dreifach verzweigte Alkylkette mit bis zu 12 Kohlenstoffatomen steht.

25 4. Verbindungen der Formel I gemäß einem der Ansprüche 1 bis 3, worin  $R^2$  für Ethyl steht.

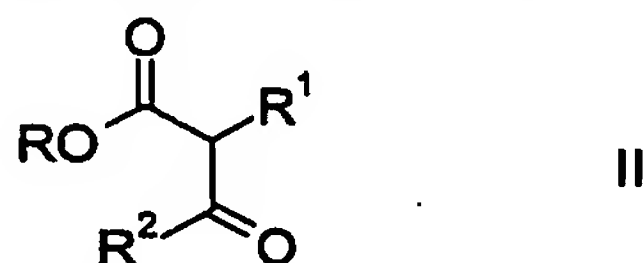
5. Verbindungen der Formel I gemäß einem der Ansprüche 1 bis 3, worin  $R^2$  für iso-Propyl steht.

30 6. Verbindungen der Formel I gemäß einem der Ansprüche 1 bis 3, worin  $R^2$  für  $CHR^3CH_3$  steht und  $R^3$  Wasserstoff,  $CH_3$  oder  $CH_2CH_3$  bedeutet.

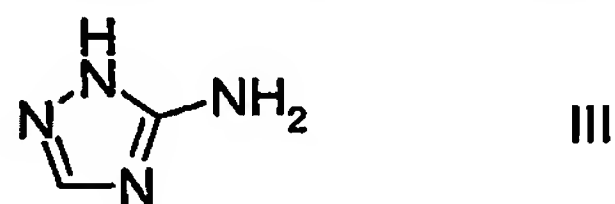
35 7. 5-Ethyl-6-(1-methyl-heptyl)-[1,2,4]triazolo[1,5-a]pyrimidin-7-ylamin;  
5-Ethyl-6-octyl-[1,2,4]triazolo[1,5-a]pyrimidin-7-ylamin;  
5-Isopropyl-6-octyl-[1,2,4]triazolo[1,5-a]pyrimidin-7-ylamin;  
5-Ethyl-6-(3,5,5-trimethyl-hexyl)-[1,2,4]triazolo[1,5-a]pyrimidin-7-yl-amin;  
5-Cyclopropyl-6-octyl-[1,2,4]triazolo[1,5-a]pyrimidin-7-ylamin;  
5-Ethyl-6-pentyl-[1,2,4]triazolo[1,5-a]pyrimidin-7-ylamin;  
5-Ethyl-6-hexyl-[1,2,4]triazolo[1,5-a]pyrimidin-7-ylamin;

- 5-Ethyl-6-heptyl-[1,2,4]triazolo[1,5-a]pyrimidin-7-ylamin;  
 5-Ethyl-6-nonyl-[1,2,4]triazolo[1,5-a]pyrimidin-7-ylamin;  
 5-Ethyl-6-undecyl-[1,2,4]triazolo[1,5-a]pyrimidin-7-ylamin;  
 6-Hexyl-5-isopropyl-[1,2,4]triazolo[1,5-a]pyrimidin-7-ylamin;  
 6-Heptyl-5-isopropyl-[1,2,4]triazolo[1,5-a]pyrimidin-7-ylamin;  
 5-Isopropyl-6-nonyl-[1,2,4]triazolo[1,5-a]pyrimidin-7-ylamin;  
 5-Ethyl-6-(3-pentyloxy-propyl)-[1,2,4]triazolo[1,5-a]pyrimidin-7-ylamin.

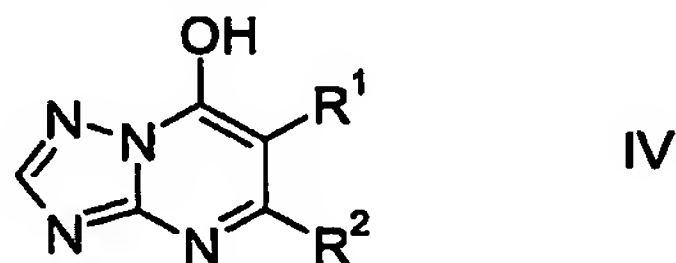
8. Verfahren zur Herstellung von Verbindungen der Formel I gemäß einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, dass man  $\beta$ -Ketoester der Formel II,



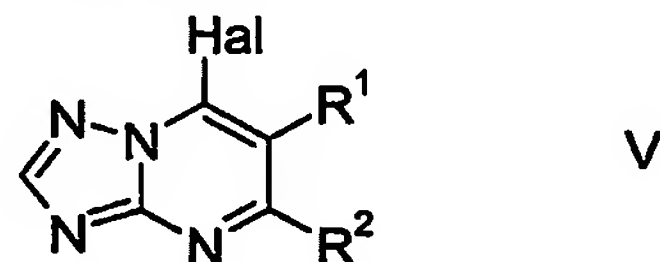
in der R für C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl steht, mit 3-Amino-1,2,4-triazol der Formel III



zu 7-Hydroxytriazolopyrimidinen der Formel IV

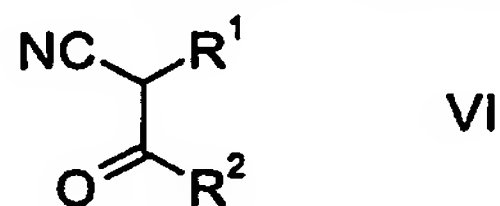


umsetzt, welche zu Verbindungen der Formel V,



in der Hal für Chlor oder Brom steht, halogeniert werden, und V mit Ammoniak umgesetzt wird.

9. Verbindungen der Formel IV und V gemäß Anspruch 8.
10. Verfahren zur Herstellung von Verbindungen der Formel I gemäß einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, dass man Acylcyanide der Formel VI,



mit 3-Amino-1,2,4-triazol der Formel III gemäß Anspruch 8 umgesetzt.

11. Fungizides Mittel, enthaltend einen festen oder flüssigen Träger und eine Verbindung der Formel I gemäß einem der Ansprüche 1 bis 7.
- 5 12. Saatgut, enthaltend eine Verbindung der Formel I gemäß einem der Ansprüche 1 bis 7 in einer Menge von 1 bis 1000 g pro 100 kg.
- 10 13. Verfahren zur Bekämpfung von pflanzenpathogenen Schadpilzen, dadurch gekennzeichnet, dass man die Pilze, oder die vor Pilzbefall zu schützenden Materialien, Pflanzen, den Boden oder Saatgüter mit einer wirksamen Menge einer Verbindung der Formel I gemäß einem der Ansprüche 1 bis 7 behandelt.



5,6-Dialkyl-7-amino-triazolopyrimidine, Verfahren zu ihrer Herstellung und ihre Verwendung zur Bekämpfung von Schadpilzen sowie sie enthaltende Mittel

#### Zusammenfassung

5

5,6-Dialkyl-7-amino-triazolopyrimidine der Formel I



in der die Substituenten folgende Bedeutung haben:

10     $R^1$     Alkyl oder Alkoxyalkyl, wobei die aliphatischen Gruppen gemäß der Beschreibung substituiert sein können;

$R^2$      $CHR^3CH_3$ , Cyclopropyl,  $CH=CH_2$  oder  $CH_2CH=CH_2$ ;

15         $R^3$     Wasserstoff,  $CH_3$  oder  $CH_2CH_3$ ;

Verfahren zur Herstellung dieser Verbindungen, sie enthaltende Mittel sowie ihre Verwendung zur Bekämpfung von pflanzenpathogenen Schadpilzen.